

LP15 - Transition de Phase

April 22, 2019

Contents

1	Transition liquide vapeur	3
1.1	Rappel : Équilibre d'un système thermodynamique :	4
1.2	Équation D'état de Wan der Waals	4
1.3	Nécessité du mélange diphasique	5
1.3.1	Double tangente	5
1.3.2	Chaleur latente	7
1.4	Point Critique :	8
1.4.1	Expérience : Opalescence critique du SF_6	8
2	Classification des transitions de phase	8
2.1	Classification d'Ehrenfest	8
2.1.1	Exemple :	9
2.1.2	Problème :	9
2.2	Classification de Landau	9
3	Transition ferromagnétique paramagnétique :	10
3.1	Présentation	10
3.1.1	Différents types de magnétisme :	10
3.1.2	Expérience illustrative :	10
3.1.3	Choix du paramètre d'ordre	11
3.2	Équation de la magnétisation :	11
3.3	Étude de la Transition :	12
3.3.1	Résolution graphique :	12
3.3.2	Ordre de la transition ?	13
4	annexe	15
4.1	Exemples de paramètres d'ordre :	15
4.2	Questions et remarques en rafale :	15
4.3	Diagramme des phases de l'eau	16
4.4	Exposants critiques	17
4.5	Rappels ferromagnétique paramagnétique :	17
4.6	Un peu de calculs en champ moyen	18

- 2015 : Il est dommage de réduire cette leçon aux seuls changements d'états solide-liquide-vapeur. La discussion de la transition liquide-vapeur peut être l'occasion de discuter du point critique et de faire des analogies avec la transition ferromagnétique-paramagnétique. La notion d'universalité est rarement connue ou comprise.

- 2014 : Il n'y a pas lieu de limiter cette leçon au cas des changements d'état solide-liquide-vapeur. D'autres transitions de phase peuvent être discutées.
- Jusqu'en 2014, le titre était : Étude thermodynamique d'un système constitué par un corps pur sous plusieurs phases. Jusqu'en 2013, le titre était : Étude thermodynamique d'un système constitué par un corps pur sous plusieurs phases. Exemples.
- 2009, 2010 : Les potentiels thermodynamiques ne servent pas seulement à prédire l'équilibre, mais aussi à prévoir le sens d'évolution d'un système diphasé hors équilibre et à interpréter le diagramme des états.
- 2007, 2008 : Il s'agit bien d'une étude thermodynamique fondée sur l'utilisation des potentiels thermodynamiques, et non d'une étude descriptive des changements d'état. Il importe de comprendre l'intérêt de l'enthalpie libre pour cette leçon.
- 1998 : Cette leçon est souvent traitée de façon trop abstraite : les ordres de grandeurs élémentaires valeurs caractéristiques des pressions et des températures, des chaleurs latentes de vaporisation ou de solidification sont ignorés de même que leurs liens avec les interactions et les processus microscopiques : interactions attractives, compétition ordre/désordre . . . Les observations quotidiennes ne doivent pas être passées sous silence : transpiration, phénomènes météorologiques, ustensiles de cuisson . . .

Références :

- *Diu Thermo évident pour la transition liquide-vapeur*
- *Diu physique statistique pour la transition ferro para*
- Fruchart Lidon p371 pour l'expérience avec le SF_6

Niveau : L3

Prérequis :

- Potentiels thermodynamiques
- conditions d'équilibres d'un système thermodynamique.
- loi des gaz parfaits
- notions sur le paramagnétisme et le ferromagnétisme.
- notion d'aimantation
- hamiltonien

Ça ne doit pas être trop abstrait.

Je propose donc de faire une première partie très expérimentale et de faire des manips dès l'introduction.

Introduction :

La transition liquide-vapeur pour un fluide consiste à la liquéfaction du gaz ou à la transformation inverse : la vaporisation.

On a l'habitude de voir cette transition car elle fait partie de notre quotidien. Elle est d'une importance capitale en industrie pour son utilisation dans de nombreuses machines thermiques. On pensera par exemple à la machine à vapeur.

On ne considérera dans cette leçon que des corps purs.

Passage par le plateau d'une isotherme du SF_6

Voir montage *MP06 transition de phase* pour l'utilisation de l'appareil.



Expérience :

L'idée est de diminuer le volume en partant d'une phase gaz jusqu'à l'obtention d'un mélange diphasique.

On en profite pour écrire les définitions suivantes au tableau :

- Une phase est une région de l'espace où les paramètres intensifs sont continus¹
- Une transition de phase : passage d'une phase à une autre induite par la variation d'une paramètre de contrôle (T , p).

La transition se produit lorsqu'une phase devient instable, i.e, dans des conditions thermodynamiques données, décrites par des variables intensives (P , T , H , E , ...). On la caractérise par des discontinuités/divergences dans les potentiels thermodynamiques décrivant le système ou plus particulièrement leurs dérivées.



Transition :

Comment décrire correctement notre système ? Clairement notre modèle du gaz parfait de nous sauvera pas ici... En effet nous obtenons une phase liquide et par définition de notre modèle idéale, nous ne considérons pas d'interaction!

1 Transition liquide vapeur

On considère N mole de gaz (**Corps pur**) dans le volume V en contact avec un thermostat à la température T .

¹Certains mettent la définition: "Une phase est la partie homogène d'un système. Par extension, c'est l'ensemble du domaine d'existence d'une phase donnée dans l'espace des paramètres thermodynamiques intensifs (P , T , ...). Au sein d'une même phase, les fonctions thermodynamiques sont analytiques en leur paramètres." que je comprends mal.

♪ Transition :

Le changement de phase observé, qui induit des changements de propriétés macroscopiques du système, nous laisse penser qu'un équilibre a été rompu. Commençons donc par rappeler les résultats importants sur les équilibres.

1.1 Rappel : Équilibre d'un système thermodynamique :

On a vu que :

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_{U,N} \leq 0 \quad (1)$$

C'est la propriété de **concavité de la fonction entropie**. Si cette condition n'est pas vérifiée, le système se scinde en deux sous-systèmes. (Landeau de thermo pp. 205-206).

On se place désormais à T imposée par le thermostat. Le potentiel adapté pour décrire le système est l'énergie libre de Helmholtz : $F = U - TS$. La condition précédente sur l'entropie S impose que F soit convexe et notamment que :

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T,N} \geq 0 \quad (2)$$

Or :

$$dF = -PdV + SdT \quad (3)$$

Donc :

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T,N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{U,N} = V\chi_T^{-1} \geq 0 \quad (4)$$

Donc : Donc : $\chi_T \geq 0$. La compressibilité isotherme doit être positive. En effet, si on comprime le gaz, on veut que le volume diminue sans quoi le système nous explose dessus.

♪ Transition :

Nous avons dit que le modèle des gaz parfaits ne sera pas un modèle pertinent ici. Comment pouvons-nous le modifier ?

1.2 Équation D'état de Wan der Waals

On sait qu'expérimentalement, la loi des gaz parfaits ne décrit acceptablement le comportement des gaz très dilués. Mais on ne peut pas toujours négliger les interactions.

On propose alors une nouvelle équation que l'on espère plus réaliste. L'équation d'Etat de Wan-der Waals (proposée en 1881) :

$$\left(P + a\frac{N^2}{V^2}\right)(V - bN) = Nk_B T \quad (5)$$

où $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ est la constante de Boltzmann.

- Forme analogue à la formule des gazs parfaits

- Si on prend $a = 0$, on voit que le volume est modifié en $V' = V - bN$, une correction qui tient compte du fait que les particules sont non ponctuelles (modèle des sphères dures) et ne peuvent s'interpénétrer. Le volume accessible est donc réduit².
- Si $b = 0$, on voit que $P' = (P + a\frac{N^2}{V^2})$ La pression est plus faible que celle du gaz parfait correspondant. C'est dû à la prise en compte l'attraction à longue distance des particules³. Elles ont moins de chance d'atteindre les parois.

Traçons les isothermes de van der Waals dans le plan (V, P) ⁴.

Elles ressemblent à des vagues. A pression faible et grand volume, on retrouve le comportement des gaz parfaits où $P \propto 1/V$. On y trouve donc la phase Gaz. Loin à gauche, on voit une phase très peu compressible. C'est le liquide⁵

Mais il y a un problème...

♪ Transition :

| Confrontons notre modèle aux conditions d'équilibre discutées précédemment.

1.3 Nécessité du mélange diphasique

1.3.1 Double tangente

pour $T < T_C$

On a dit que pour que la phase soit stable, il fallait nécessairement que :

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T,N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{U,N} = V\chi_T^{-1} \geq 0 \quad (6)$$

Or, on voit directement sur les isothermes du diagramme de Watt que ce n'est pas le cas dans la zone où $P(V)$ est croissante.

On appelle **Spinodale** la courbe qui délimite cette zone où le corps monophasé est instable. Dans cette zone, le système monophasé ne peut plus exister.

A présent, traçons l'énergie libre en fonction du Volume à une température donnée. On voit qu'il y a deux points d'inflexion. Puisque entre eux, la courbe change de sens de courbure, ils délimitent la **Spinodale**.

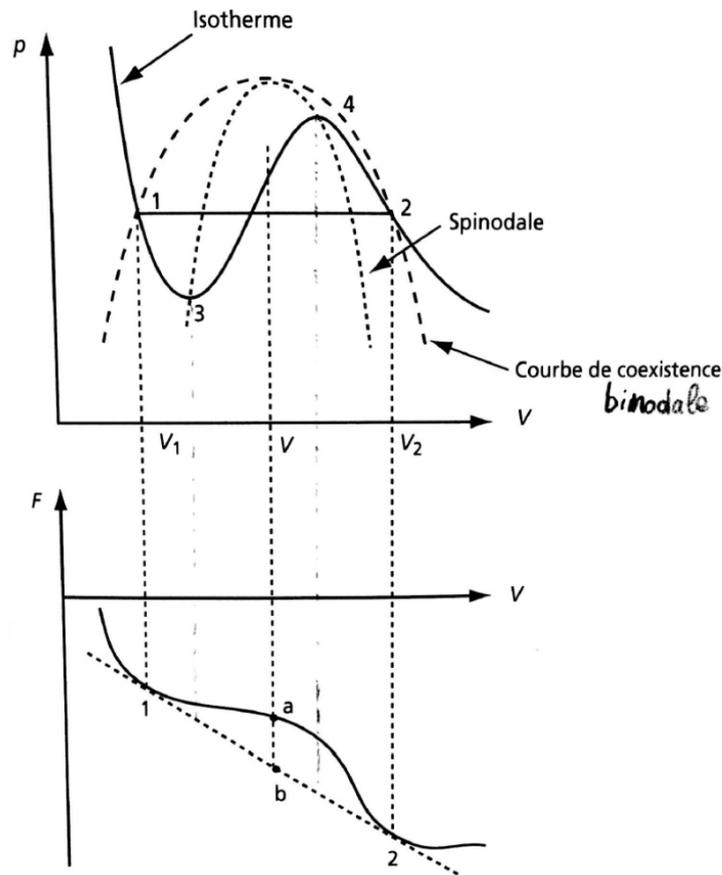
Expérimentalement, on sait que dans cette zone, le fluide est diphasé entre liquide et gaz. On sait aussi que la pression y est constante.

²le volume disponible pour chaque molécules diminue du volume déjà occupé par les $N - 1$ particules. Le covolume b représente alors le volume effectif occupé par une particule (4 fois le volume d'une molécule individuelle)

³Pour les particules au sein du fluide, les forces d'attraction se compensent mais pour celles qui sont situées à la surface du fluide, elles ne sont soumises qu'à la force des molécules qui sont en dessous de cette surface. Cette force non compensée est exercée vers l'intérieur du fluide

⁴Diagramme de Watt (pour Clapeyron, on trace P en fonction du volume molaire)

⁵Remarque : Il convient aussi de bien dire que le modèle de van der Waals pourrait être remis en cause dès qu'il y a apparition d'une phase liquide mais qu'en réalité ça marche bien avec l'expérience donc on le garde.



Or,

$$P = \frac{\partial F}{\partial V}_{T,N} \tag{7}$$

Comme P est constante, $F(V)$ doit donc être une droite. Or, quand le système est totalement dans l'état gaz ou liquide, il doit avoir l'énergie F donnée par l'isotherme. Le système va donc passer par la double tangente entre les deux parties de la courbe $F(V)$ qui correspondent au liquide ou à la vapeur.

On appelle courbe **Binodale** la courbe passant par les points des isothermes liés par la même tangente. Il s'agit de la courbe de coexistence entre liquide et gaz dans le diagramme $F(V)$. A gauche, la première bulle de gaz se forme : **courbe d'ébullition**, à droite, la première goutte de liquide se forme : **courbe de rosée**.

On remarque que entre la Spinodale et la binodale, on a une zone où le fluide monophasé peut exister mais où il est moins stable que le mélange diphasé qui lui, suit la tangente. On appelle un tel système **métastable**.

Montrer la vidéo de l'eau surfondue.

♪ Transition :

Le modèle de Van der Waals décrit donc bien la réalité physique en dehors de la transition y compris le liquide, ce qui peut être à première vue surprenant! Comment caractériser cette zone ? Si nous revenons sur l'expérience, dans un premier temps nous appliquons un travail pour comprimer le gaz. Puis, pour convertir le gaz en liquide, nous devons continuer d'appliquer un travail. Il faut donc de l'énergie pour réaliser la transition. Comment la quantifier ?

1.3.2 Chaleur latente

La chaleur latente de transition (ou enthalpie de changement d'état) est la quantité de chaleur que doit recevoir le corps pour passer une mole d'un état 1 à un état 2. Elle est à relier à la discontinuité de l'entropie.

$$L(T) = T(S_2(T, P_{1,2}, N) - S_1(T, P_{1,2}, N)) \quad (8)$$

Lorsque cette énergie est non-nul (c'est à dire pour une transition de phase d'ordre 1), on peut établir la relation de Clapeyron donnant l'évolution de la pression de changement d'état d'un corps pur en fonction de la température.

Comme on est à pression fixée lors du changement D'état, c'est en fait G qui est le bon potentiel thermodynamique à considérer. L'équilibre entre les phases donne : $dG_1 = dG_2$.

$$V_2 dP_{1,2} - S_2 dT = V_1 dP_{1,2} - S_1 dT \quad (9)$$

d'où :

$$\frac{dP_{1,2}}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{L(T)}{T(V_2 - V_1)} \quad (10)$$

Donc :

$$L(T) = T(V_2 - V_1) \frac{dP_{1,2}}{dT} \quad (11)$$

OdG Pour la transition liquide-gaz de l'eau, pour faire évaporer 1 *kg* d'eau, il faut dépenser $2,3 \cdot 10^6$ *J*, soit 6 fois plus qu'il n'en faut pour élever la température de cette même quantité d'eau de 0 à 100 *C°*. Cela correspond aussi à l'énergie nécessaire pour monter une voiture au sommet de la Tour Eiffel.

Cette enthalpie est de 2264,76 *kJ/kg* pour l'eau à 1 *Bar* et 25 *C°*.

♪ Transition :

On peut remarquer que les courbes spinodales et binodales se coupent en un point C . En ce point, il n'y a plus de pallier de pression qui correspond au changement d'état. Est-ce une bizarrerie introduite par le modèle de Wan-der-Waals ?

1.4 Point Critique :

Non, il s'agit bien d'un point réel; On l'appelle **Point critique**. En ce point, on passe directement du liquide au gaz sans discontinuité du volume. La chaleur latente de transition est alors nulle⁶.

En effet, au dessus de ce point, on est en phase dite **fluide supercritique**.⁷

1.4.1 Expérience : Opalescence critique du SF_6

Si on est courageux, on peut montrer l'opalescence critique :



Expérience :

Porter la cellule pour l'observation de l'opalescence critique à $48\text{ }^\circ\text{C}$, supérieure à T_c . Avec une lampe QI, faire l'image de la cellule sur un écran avec une focale courte (10 cm) pour avoir une image grande. Abaisser brusquement la température en posant un b cher de mélange eau/glacé sur la cellule. Observer le trouble qui se crée.

Il est d u aux grandes fluctuations de densité près du point critique. L'opalescence critique est un phénomène d'équilibre. On ne contrôle cependant pas assez la température pour se placer précisément à T_c , c'est la raison pour laquelle on se contente d'observer l'opalescence pendant une trempe, c'est à dire hors-équilibre.⁸



Transition :

Maintenant que nous avons caractérisé notre transition liquide vapeur du SF_6 , nous pouvons nous demander si toutes les transitions ressemblent à celle-ci. C'est ce que nous verrons dans la seconde partie.

2 Classification des transitions de phase

2.1 Classification d'Ehrenfest

Une première classification des transitions fut proposée par Paul Ehrenfest. Cette dernière se base sur le degré de non-analyticité. Elle distingue :

- les transitions d'ordres 1 où il y a des discontinuités de dérivées de l'énergie libre ou de l'enthalpie comme $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N}$ ou $V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,N}$. Et donc une **Chaleur latente** de transition.
- les transition d'ordre 2 qui présentent seulement des discontinuités des dérivées secondes de l'enthalpie libre ou de l'énergie libre comme $c_P = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_{P,N}$.

⁶Ce n'est pas une transition d'ordre 1.

⁷Application : le CO_2^{SupC} est utilisé comme solvant vert pour la décaféination. L'idée est que l'on peut varier librement sa densité

⁸Pour plus d'informations là dessus, regarder ce que le Jolidon dit de l'opalescence critique.

2.1.1 Exemple :

On a vu tout-à l'heure que lors de la transition liquide-gaz sur une isotherme ($T < T_C$), il y avait une variation de volume ($V_g - V_l$) entre la phase totalement liquide et celle totalement gazeuse.

Cet état de fait est comme on l'a vu relié à l'existence d'une chaleur latente de changement d'état non nulle que l'on a calculée. On appelle **Transition de phase du premier ordre** Ceci correspond bien à une discontinuité dans l'une des dérivées de G l'enthalpie libre de Gibbs. Car $V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,N}$

2.1.2 Problème :

La théorie d'Ehrenfest n'est plus utilisée aujourd'hui car elle ne représente pas la réalité physique. Il peut, en effet, y avoir des divergences et non des discontinuités des dérivées comme par exemple dans la transition de BKT (transition de phase quantique dans un gaz d'électrons à 2 dimensions).

2.2 Classification de Landau

En 1937, Lev Landau introduit la notion de **brisure spontanée de symétrie**.

En effet, dans la plupart des cas⁹, une transition de phase s'accompagne d'un changement de symétrie. On associe à ce changement de symétrie un **paramètre d'ordre** : cette grandeur physique a une valeur caractéristique en fonction de la phase (souvent prise nulle dans la phase symétrique (désordonnée) et non-nulle dans la phase la moins symétrique (ordonnée)).

Notons tout de suite qu'il n'est pas toujours possible d'associer un paramètre d'ordre à une transition. Par exemple, la transition liquide-vapeur ne présente pas de changement de symétrie. Landau distingue donc deux types de transition :

- **Les transitions du premier ordre, pour lesquelles on ne peut pas définir de paramètre d'ordre¹⁰ ou pour lesquelles le paramètre d'ordre est discontinu.**
- **Les transitions du second ordre, pour lesquelles le paramètre d'ordre est continu.**

La théorie de Landau repose sur la possibilité de réaliser un développement de Taylor de l'énergie libre du système au voisinage de la transition. La théorie de Landau est une théorie phénoménologique : Elle ne permet pas de prévoir l'existence d'une transition. Mais, partant d'une transition de phase identifiée expérimentalement, elle est capable de décrire de manière cohérente l'ensemble des phénomènes micro- et macroscopiques accompagnant cette transition : changement de symétrie cristalline, anomalies de diverses propriétés physiques (constante diélectrique, chaleur spécifique etc.).

⁹Contre exemple : la transition Berezinsky-Kosterlitz-Thouless dans le modèle XY à deux dimensions. Ce modèle permet de décrire de nombreuses transitions de phase quantiques dans un gaz d'électrons à deux dimensions. C'est une transitions de phase d'ordre infini. Elles sont continues mais ne brisent aucune symétrie

¹⁰Pour notre problème ici, le liquide et le gaz ont en fait les mêmes éléments de symétrie donc strictement parlant, on ne peut pas associer un paramètre d'ordre à cette transition. C'est pour cela d'ailleurs que l'on peut trouver un point critique. Il est possible de passer continûment du liquide au gaz en passant autour du point critique. Pour la transition liquide solide par contre, il y a brisure de symétrie. Il n'y aura pas de point critique. Néanmoins, à basse pression i.e. en dessous du point critique, on a bien une transition d'ordre 1 où la masse volumique qui varie discontinûment permet de construire un paramètre d'ordre.

Elle permet aussi de construire des diagrammes de phases qui récapitulent les domaines de stabilité des différentes phases prédites par symétrie. On peut comparer les paramètres d'ordre pour différentes transitions de phase, ainsi que les températures critiques associées.

♪ Transition :

Maintenant que nous avons catégorisé les transitions de phases, regardons un exemple d'une transition d'ordre 2 : la transition ferromagnétique paramagnétique

3 Transition ferromagnétique paramagnétique :

3.1 Présentation

3.1.1 Différents types de magnétisme :

On distingue deux cas de matériaux magnétiques linéaires :

- les milieux **diamagnétiques** (tout est diamagnétique... même les grenouilles !) : ils sont caractérisés par une aimantation très faible qui s'oppose à l'excitation extérieure : $\chi_m < 0$ avec $\chi_m \approx 10^{-5}$. Cette propriété est due à l'interaction entre électrons, elle est présente dans tous les matériaux.
- les milieux **paramagnétiques** (O_2 par exemple) : Ils ne possèdent pas d'aimantation spontanée mais, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, acquièrent une faible aimantation orientée dans le même sens que le champ ils sont donc caractérisés par une aimantation faible de même sens que l'excitation extérieure : $\chi_m > 0$ avec $\chi_m \approx 10^{-3}$. Cette propriété a pour origine le couplage entre l'excitation magnétique et les moments magnétiques atomiques. Elle n'est présente que pour certains matériaux, et masque alors le diamagnétisme.

Et il y a aussi : les **milieux magnétiques non-linéaires** où le champ \vec{B} n'est pas relié à l'excitation magnétique H par une relation linéaire. Dans le cas du ferromagnétisme, μ_r varie typiquement de 10^2 à 10^5 . Elle est fonction de H , mais également de l'état magnétique antérieur du matériau. Les matériaux ferromagnétiques ont la capacité de conserver une aimantation même en l'absence d'excitation magnétique extérieure.

Curie a découvert qu'au delà d'une certaine température, $770\text{ }C^\circ$ pour le fer, un matériau ferromagnétique devient paramagnétique.

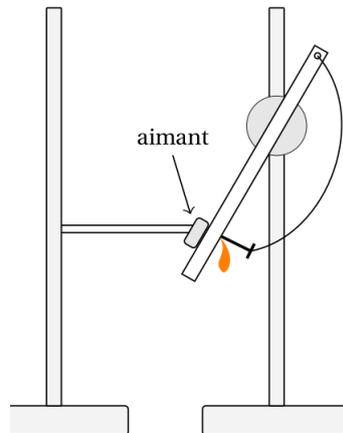
3.1.2 Expérience illustrative :

Un morceau de fer, par exemple un clou, est aimanté microscopiquement à température ambiante puisque la température critique ferromagnétique/paramagnétique est de $770\text{ }C^\circ$. Cependant, les domaines de Weiss n'ont habituellement pas la même direction d'aimantation, ce qui conduit à une aimantation nulle macroscopiquement. Le fer est pourtant bien ferromagnétique¹¹, et il suffit pour le voir d'approcher un aimant qui va orienter les différents domaines

¹¹Attention donc à distinguer l'absence d'aimantation à température ambiante, due aux domaines de Weiss qui ont des orientations *a priori* aléatoires, et la perte d'aimantation lorsque l'on chauffe, due à la transition de phase ferro/para à $770\text{ }C^\circ$.

: le fer devient aimant à son tour.

Partant d'un clou aimanté, l'expérience qui suit illustre la transition de phase vers l'état non aimanté paramagnétique, en chauffant le clou.



♪ Transition :

Un aimant attire un clou en fer. On chauffe le clou et on attend pour que la température du clou dépasse la température de Curie du fer. Alors, le clou n'est plus attiré par l'aimant. On attend la fin du calcul et donc son refroidissement pour montrer qu'il peut de nouveau être aimanté !

3.1.3 Choix du paramètre d'ordre

Comme on l'a vu, il nous faut choisir un moyen univoque de dire dans quelle phase on se trouve. Ici, on a l'aimantation M qui vient naturellement¹²

- Si $M = 0$, on est dans la phase paramagnétique
- Si $M \neq 0$, on est dans la phase ferromagnétique

3.2 Équation de la magnétisation :

On considère un système de N atomes placés aux noeuds d'un réseau cristallin, portant chacun un spin (électronique) $1/2$. On ne considère que les interactions¹³ entre les voisins immédiats.

¹²Une subtilité ici : ce n'est exact que si l'on regarde l'aimantation dans un domaine de Weiss.

Au sein d'un domaine, c'est toujours vrai que M est un bon paramètre d'ordre. Cependant, macroscopiquement, si il n'y a jamais eu de champ B pour les aligner, les domaines de Weiss peuvent avoir des aimantations décorréées les unes des autres dont la résultante serait nulle. Ce n'est donc pas vraiment l'aimantation macroscopique qui est le bon paramètre d'ordre.

¹³Ici, échange.

Le paramagnétisme s'explique par une interaction dipolaire qui tend à mettre les moments magnétiques tête-bêche. Elle domine à grande distance même dans le Ferro où elle s'exerce entre les domaines de Weiss, ce qui explique l'instabilité des aimants permanents. Ici, on ne la prend pas en compte.

A petite échelle, dans un domaine de Weiss, c'est l'interaction d'échange qui domine. Elle tend à aligner tout les moments dans le même sens. On n'a qu'à dire que l'on considère un petit aimant qui n'a qu'un domaine de Weiss.

Si on place ce système dans un champ uniforme \vec{B}_0 ¹⁴, il a pour hamiltonien :

$$H = -g\mu_B \vec{B}_0 \cdot \sum_{i=1}^N (\vec{S}_i) - J \sum_{\langle i,j \rangle} (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j) \quad J > 0 \quad (12)$$

J est le coefficient de couplage entre les atomes.

Un calcul donne (voir annexe et leçon associée)

$$H_{CM} = -g\mu_B \vec{B}_{eff} \sum_i \vec{S}_i + K \quad \text{avec} \quad K = \frac{J N Z}{2} \left(\frac{V M}{N g \mu_B} \right)^2 \quad \text{et} \quad \vec{B}_{eff} = \vec{B}_0 + \frac{Z J N}{(g \mu_B)^2} V \vec{M} \quad (13)$$

On note ici que K , comme B_{eff} dépend de l'aimantation M . L'aimantation est ici une variable interne qui doit s'ajuster pour que l'énergie libre soit au minimum. On peut montrer, en utilisant des outils de physique statistique que l'énergie libre d'un tel système vaut :

$$F_{CM} = -N k_B T \left(\frac{K}{k_B T} \right) - N k_B T \ln \text{sh} \left(\frac{g \mu_B B_{eff}}{2 k_B T} \right) \quad (14)$$

La valeur de M à l'équilibre est celle qui rend F_{CM} minimum : M est solution de l'équation :

$$\frac{\partial F_{CM}}{\partial M} = 0 \quad (15)$$

On trouve :

$$M = \frac{g \mu_B N}{2V} \text{th} \left(\frac{g \mu_B}{2 k_B T} (B_0 + \lambda M) \right) \quad \text{avec} \quad \lambda = \frac{Z J}{(g \mu_B)^2} \frac{N}{V} \quad (16)$$

où Z est le nombre de voisins d'un site.

3.3 Étude de la Transition :

3.3.1 Résolution graphique :

Maintenant, prenons $B = 0$ pour comprendre ce qu'il se passe. Il s'agit d'une équation auto-cohérente dont la résolution peut se faire graphiquement. Les courbes correspondantes sont données en figure ci-dessous. Pour le tracé, on a normalisé M par :

$$\frac{M}{M_\infty} = \text{th} \left(\frac{Z J}{4 k_B T} \frac{M}{M_\infty} \right) \quad \text{avec} \quad M_\infty = \frac{N g \mu_B}{2V} \quad (17)$$

M_∞ correspond physiquement à l'aimantation quand tous les spins pointent dans le même sens dans la même direction.

Les points d'intersection sur la figure correspondent donc aux aimantations M^{eq} possibles. On remarque qu'une température T_C se distingue :

$$T_C = \frac{Z J}{4 k_B} \quad (18)$$

On remarque que $M = 0$ est toujours une solution. Cependant, pour $T < T_C$, deux autres solutions d'aimantation non nulle sont possible.

¹⁴On le prendra nul une fois l'équation auto-cohérente obtenue

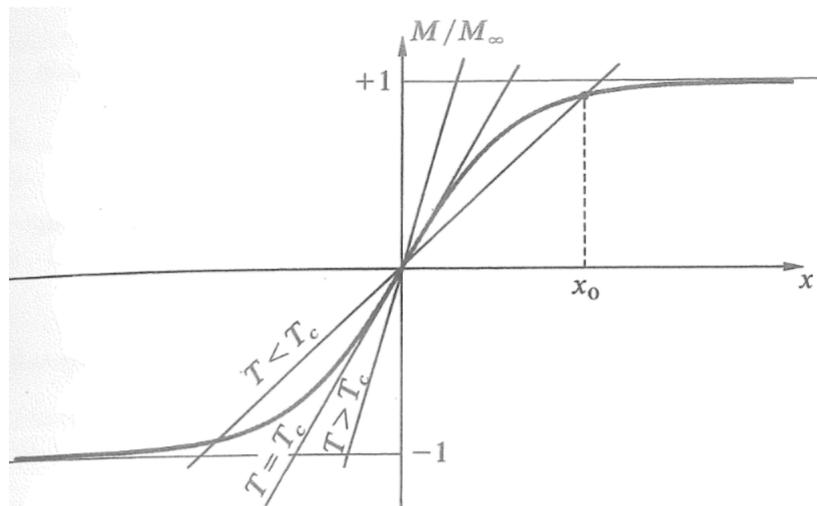


Figure 1: Ici, on a tracé $\frac{M}{M_\infty} = th(x)$ et $\frac{M}{M_\infty} = \frac{4k_B T}{ZJ} x$ pour différentes valeurs de T .

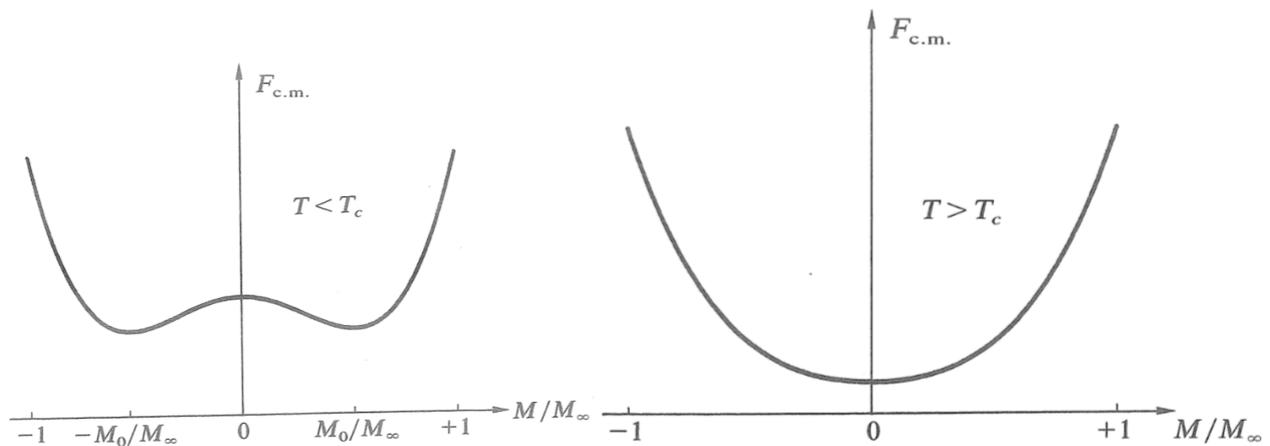


Figure 2: allure de l'énergie libre en fonction de $\frac{M}{M_\infty}$. à gauche, $T < T_C$ (ferromagnétisme) à droite $T > T_C$ (paramagnétisme)

On étudie la courbe d'énergie libre données ci-dessus. On montre alors que ces aimantations correspondent à des équilibres stables tandis que $M = 0$ est devenu instable¹⁵ Il y a donc bien une transition.

3.3.2 Ordre de la transition ?

Traçons $\frac{M}{M_{infly}}$ en fonction de T . On voit sur la figure qui suit que le paramètre d'ordre est continu à la transition; On a donc une transition d'ordre 2.

¹⁵Pour le cas $B_0 \neq 0$, il faut juste abaisser l'ordonnée à l'origine de la droite sur les graphes ce qui privilégie une des aimantations. 0 n'est alors plus solution.

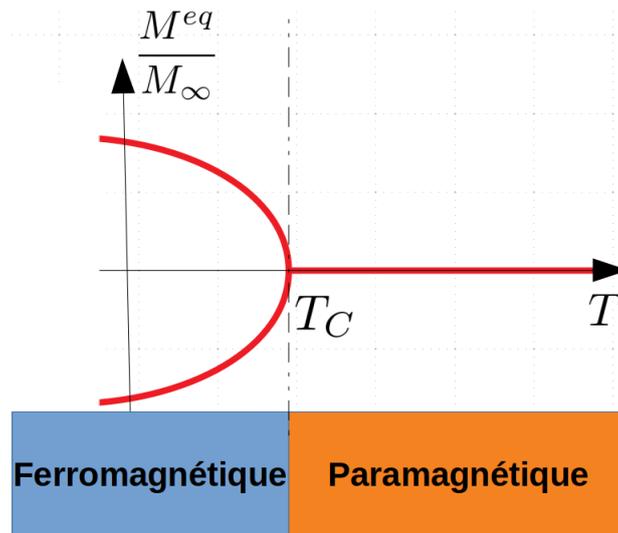


Figure 3: allure du paramètre d'ordre $\frac{M^{eq}}{M_\infty}$ en fonction de T . C'est un diagramme de phase $1D$

Conclusion

Nous avons étudié au cours de cette leçon la transition entre la phase liquide et la phase vapeur à travers l'exemple du SF_6 . Hors de la transition, notre système peut être modélisé grâce à l'équation de Van der Waals. Pendant la transition le système se diphasent si nous nous situons en dessous d'un point critique.

Puis nous avons vu que cette transition fait partie de l'une des 2 sous-classes de transition dite du premier ordre. Le classement est défini à partir d'arguments de symétrie modélisés par l'introduction d'un paramètre d'ordre, qui est ou non continu suivant la sous-classe.

Finalement nous avons les autres transitions ferro-para qui est, quant à elle, du second ordre.

On pourrait plus avant étudier la théorie de Landau qui a une grande utilité dans de nombreux domaines de la physique et voir où sont ses limites (approche de champ moyen, qui néglige donc les fluctuations, pas top quand il y a divergence des fluctuations... ce qui est le cas à la transition d'ordre 2 comme l'opalescence critique le montre bien.)

4 annexe

4.1 Exemples de paramètres d'ordre :

Un tableau qui regroupe quelques paramètres d'ordres pour différentes transitions.

Transition	Paramètre d'ordre	Exemple	$T_{critique}(K)$
Liquide-vapeur	Volume molaire	H ₂ O	647,05
Ferromagnétique-paramagnétique	Aimantation	Fe	1044,0
Fluide-superfluide dans l'hélium	Valeur moyenne de l'opérateur annihilation	He	1,8-2,1
Normal-supraconducteur	Fonction d'onde complexe	YBaCuO	92
Ordre-désordre dans un alliage binaire	Probabilité de présence sur un site cristallographique donné	Cu-Zn	739
Ferroélectrique-Paraélectrique	Moment dipolaire électrique	Sulphate de triglycine	322,5

4.2 Questions et remarques en rafale :

(Tiré de la correction de

- Définissez une phase. Une transition de phase.
Une phase est une forme homogène d'une substance ;
une transition est un passage d'une phase à une autre induite par la variation d'un paramètre de contrôle (T, p).
- Une transition se fait-elle toujours entre deux états à l'équilibre ?
Non : la transition vitreuse correspond au refroidissement rapide d'un liquide vers une phase amorphe (i.e. de même structure désordonnée mais de viscosité comparable à celle d'un solide)
- Le diagramme de Clapeyron est (p, v) avec v le volume molaire ; le diagramme de Watt est (p, V) avec V le volume.
- Quelle est la température critique de l'eau ?
 $T_c = 374\text{ }^\circ\text{C}$.
- Quelle est l'interprétation physique de l'équation de Van Der Waals ?
a est proportionnelle au potentiel moyen par particule ;
b est le volume exclu par particule ; le potentiel de Van Der Waals est en $1/r^6$ et provient des interactions dipolaires (Keesom, Debye et London en fonction de la nature permanente/instantanée du dipôle).
- Une transition de phase nécessite-t-elle la présence d'interactions ?
En classique oui, en quantique non.
La condensation de Bose-Einstein correspond à la condensation d'un gaz parfait de bosons dans l'état fondamental. Le paramètre d'ordre est la population N_0 du niveau fondamental. Elle possède certaines caractéristiques d'une transition du 3^e ordre au sens d'Ehrenfest.

- Qu'est ce que la supraconductivité ?
La formation de paires de Cooper à basse température (? 100K pour certains cuprates) induit l'annulation de la résistivité (DC!!!) et l'expulsion des lignes de champ magnétique (effet Meissner). Le paramètre d'ordre est complexe (fonction d'onde ψ des paires de Cooper). Un supraconducteur est un diamagnétique parfait ($\chi_m = -1$).
- Qu'est ce qu'un matériau diamagnétique ?
Un matériau de susceptibilité négative.
- De quoi dépend la classe d'universalité ?
De la dimension d et du nombre de degrés de liberté.
- Connaissez-vous une transition avec paramètre d'ordre discontinue à la transition ?
La transition liquide isotrope-liquide nématique. Une phase nématique est un liquide dont les molécules s'orientent toutes dans une direction privilégiée.
- Qu'est ce que les relations de Clapeyron et d'Ehrenfest ? La formule de Clapeyron donne la pente de la courbe de coexistence liquide-vapeur :

$$\frac{dP_{sat}}{dT} = \frac{L}{T \Delta V} \tag{19}$$

La formule d'Ehrenfest donne la pente au point critique :

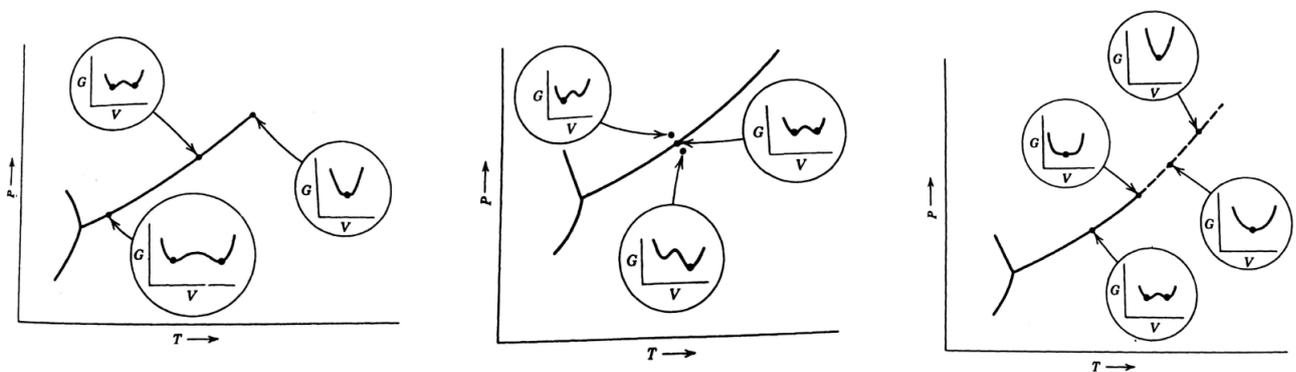
$$\frac{dP_{sat}}{dT}(T_C) = \frac{\Delta c_p}{vT \Delta \alpha} \tag{20}$$

où α est le coefficient de dilatation isobare.

- Connaissez-vous une transition d'ordre infini ?
La transition de Kosterlitz-Thouless. Un modèle de spin sur réseau 2D.
- Quelle est la nature du couplage entre spins dans le modèle d'Ising ?
Il s'agit de l'interaction d'échange, qui est issue du principe d'exclusion de Pauli et de la répulsion Coulombienne.

4.3 Diagramme des phases de l'eau

Ici, on représente le diagramme des phases de l'eau. On n'a traité dans la leçon que la partie droite; on a représenté les profils d'enthalpie de Gibbs G en plus.



4.4 Exposants critiques

La théorie de Landau propose de faire un développement limité du potentiel thermodynamique au voisinage de la transition :

$$F = A_0(T) + a(T - T_C)M^2 + \frac{C_0(T)}{2}M^4 \quad (21)$$

la fonction de Landau est paire en M suite à l'isotropie de l'espace en l'absence de champ ; G est développé en série et tronqué à l'ordre de 4 par simple commodité : on espère que la physique est qualitativement la bonne mais rien n'empêche qu'il soit nécessaire de pousser aux ordres plus élevés pour aboutir à des résultats cohérents.. On cherche alors les exposants du paramètre d'ordre à la transition.

Ici, on trouve :

$$M^{eq} = \pm \sqrt{\frac{a}{C_0}((T_C - T))} \quad (22)$$

Pour chaque transition du second ordre selon Landau, où le paramètre d'ordre est continu, on définit un jeu d'exposants critiques : ces exposants caractérisent les lois de puissance proches de la transition.

Ils sont pratiques pour classer les transitions d'ordre 2. Chaque grandeur physique singulière au point critique.

4.5 Rappels ferromagnétique paramagnétique :

Un matériau est dit magnétique s'il acquiert une aimantation \vec{M} lorsqu'il est soumis à une excitation magnétique extérieure \vec{H} . Le champ magnétique total dans le matériau s'exprime alors :

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{M} + \vec{H}) = \mu_r \mu_0 \vec{H} \quad (23)$$

avec μ la perméabilité magnétique absolue et μ_r la perméabilité magnétique relative du matériau. On rappelle que l'aimantation est également définie comme la densité volumique de moment magnétique matériau :

$$\vec{M} = \frac{\partial \vec{m}}{\partial V} \quad (24)$$

Un milieu magnétique est linéaire si le champ B est relié à l'excitation magnétique H par une relation linéaire. On peut alors exprimer μ_r , qui est indépendante de H , telle que :

$$\mu_r = 1 + \chi_m \quad (25)$$

avec χ_m la susceptibilité magnétique du milieu, pour aboutir à la relation :

$$\vec{M} = \chi_m \vec{H} \quad (26)$$

On distingue trois cas de matériaux magnétiques linéaires :

- les milieux **diamagnétiques** (tout est diamagnétique... même les grenouilles !) : ils sont caractérisés par une aimantation très faible qui s'oppose à l'excitation extérieure : $\chi_m < 0$ avec $\chi_m \approx 10^{-5}$ Cette propriété est due à l'interaction entre électrons, elle est présente dans tous les matériaux.

- les milieux **paramagnétiques** (O_2 par exemple) : Ils ne possèdent pas d'aimantation spontanée mais, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, acquièrent une faible aimantation orientée dans le même sens que le champ ils sont donc caractérisés par une aimantation faible de même sens que l'excitation extérieure : $\chi_m > 0$ avec $\chi_m \cdot 10^{-3}$. Cette propriété a pour origine le couplage entre l'excitation magnétique et les moments magnétiques atomiques. Elle n'est présente que pour certains matériaux, et masque alors le diamagnétisme.

Et il y a aussi : les **milieux magnétiques non-linéaires** où le champ \vec{B} n'est pas relié à l'excitation magnétique H par une relation linéaire. Dans le cas du ferromagnétisme, μ_r varie typiquement de 10^2 à 10^5 . Elle est fonction de H , mais également de l'état magnétique antérieur du matériau.

Les matériaux ferromagnétiques ont la capacité de conserver une aimantation même en l'absence d'excitation magnétique extérieure. Au niveau microscopique, un matériau ferromagnétique est constitué d'un ensemble de domaines, appelés domaines de Weiss, où les spins des atomes s'alignent par couplage. Ils sont séparés entre eux par les parois de Bloch.

Lorsque le matériau est désaimanté, les domaines sont distribués aléatoirement et l'aimantation globale est nulle. Sous l'action d'un champ, les moments magnétique des atomes s'alignent et confèrent une aimantation globale au matériau. Celle-ci croît avec l'intensité du champ, jusqu'à atteindre un maximum : l'aimantation à saturation M_s . Si l'on supprime le champ exciteur, elle diminue mais il persiste une aimantation rémanente M_r dans le matériau. Pour l'annuler, il faut appliquer une excitation extérieure $-overrightarrow{H}_c$, appelée champ coercitif. qui s'oppose à l'aimantation.

Historique se la transition para-ferro

La thèse de Pierre Curie paraît en 1895. Elle s'intitule Propriétés magnétiques ds ce corps à diverses températures. Le (alors) jeune physicien s'interroge sur le lien existant entre les propriétés magnétiques des corps : le diamagnétisme, le paramagnétisme et le ferromagnétisme. Il dit "s'agit-il de phénomènes entièrement différents ou avons-nous affaire seulement à un phénomène unique plus ou moins déformé " Après avoir mené des expériences il conclue : "Un corps ferromagnétique se transforme progressivement quand on le chauffe, en corps faiblement magnétique."

Ce n'est qu'avec Langevin en 1905 que le phénomène commence à être interprété de façon microscopique (une première dans l'histoire des sciences) ! Mais c'est Peter Weiss en 1906 qui réussit à tenir compte des interactions magnétiques pour les corps ferromagnétiques. Adoptant une démarche proche de celle de van der Waals le physicien décrit : "un moment magnétique est soumis à l'action d'un champ magnétique créé par les autres moments magnétiques l'environnant. Ce champ, qui s'ajoute au champ extérieur, va rendre compte de la grande intensité d'aimantation des corps ferromagnétiques au moyen des lois des corps paramagnétiques, tout comme la pression extérieure rend compte de la forte densité des liquides en invoquant la compressibilité des gaz." On se propose dans cette partie d'étudier la transition ferromagnétique- paramagnétique selon la démarche de Peter Weiss.

4.6 Un peu de calculs en champ moyen

$$H = -g\mu_B \vec{B}_0 \cdot \sum_{i=1}^N (\vec{S}_i) - J \sum_{\langle i,j \rangle} (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j) \quad J > 0 \quad (27)$$

J est le coefficient de couplage entre les atomes.

Comme souvent lorsque l'on a affaire à un système de particules en interaction, on va procéder à une approximation de champ moyen. On considère un site particulier (i) du réseau. On isole la partie de l'hamiltonien faisant intervenir le site (i) :

$$H_i = -\vec{S}_i \left[g\mu_B \vec{B}_0 + J \sum_{j \text{ voisins de } i} \vec{S}_j \right] = -g\mu_B \vec{B}_i \quad (28)$$

Pour ce site, tout se passe donc comme s'il était soumis à un champ \vec{B}_i tel qui :

$$\vec{B}_i = \vec{B}_0 + \underbrace{\frac{J}{g\mu_B} \sum_{j \text{ voisins de } i} \vec{S}_j}_{\text{Champmolculaire}} \quad (29)$$

L'approximation de champ moyen proposée par Weiss en 1906 consiste à négliger les fluctuations du champ moléculaire et donc à le remplacer par sa valeur moyenne. La valeur moyenne de chaque spin du réseau $\langle \vec{S}_i \rangle$ est reliée à \vec{M} par :

$$\vec{M} = \frac{N}{V} g\mu_B \langle \vec{S}_i \rangle \quad (30)$$

Donc, tout le réseau ressent un champ effectif moyen :

$$\vec{B}_{eff} = \vec{B}_0 + \underbrace{\frac{Z J N}{(g\mu_B)^2} V \vec{M}} \quad (31)$$

Dans l'approximation du champ moyen, chaque spin du cristal est soumis à la seule action du champ B_{eff} et on se ramène donc au problème de N spins indépendants placés dans un champ magnétique uniforme fonction de l'aimantation du cristal :

$$H_{CM} = -g\mu_B \vec{B}_{eff} \sum_i \vec{S}_i + K \quad \text{avec} \quad K = \frac{J N Z}{2} \left(\frac{V M}{N g \mu_B} \right)^2 \quad \text{et} \quad \vec{B}_{eff} = \vec{B}_0 + \frac{Z J N}{(g\mu_B)^2} V \vec{M} \quad (32)$$

On note ici que K , comme B_{eff} dépend de l'aimantation M . L'aimantation est ici une variable interne qui doit s'ajuster pour que l'énergie libre soit au minimum. La fonction de partition (canonique) du système à N particules est :

$$Z_{CM}^{(N)} = \prod_{p=1}^N \left(\exp \left(-\frac{\mu_B g B_{eff} \frac{1}{2} + K}{k_B T} \right) + \exp \left(-\frac{-\mu_B g B_{eff} \frac{1}{2} + K}{k_B T} \right) \right) \quad (33)$$

(Particules indépendantes)

$$Z_{CM}^{(N)} = \left[2 \exp \left(\frac{K}{k_B T} \right) \text{sh} \left(\frac{g\mu_B B_{eff}}{2 k_B T} \right) \right]^N \quad (34)$$

Donc l'énergie libre d'un tel système vaut :

$$F_{CM} = -k_B T \ln \left(Z_{CM}^{(N)} \right) = -N k_B T \left(\frac{K}{k_B T} \right) - N k_B T \ln \text{sh} \left(\frac{g\mu_B B_{eff}}{2 k_B T} \right) \quad (35)$$

La valeur de M à l'équilibre est celle qui rend F_{CM} minimum : M est solution de l'équation :

$$\frac{\partial F_{CM}}{\partial M} = 0 \quad (36)$$

On trouve :

$$M = \frac{g\mu_B N}{2V} th \left(\frac{g\mu_B}{2k_B T} (B_0 + \lambda M) \right) \quad (37)$$